

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074637 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10L 1/14, 10/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02253

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. März 2003 (05.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 09 830.1 6. März 2002 (06.03.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHWAHN, Harald [DE/DE]; Schlossstrasse 68, 69168 Wiesloch (DE). POSSELT, Dietmar [DE/DE]; Ziegelhäuser Landstr. 7, 69120 Heidelberg (DE).

(74) Anwalt: SCHWEIGER, Georg; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUEL ADDITIVE MIXTURES FOR GASOLINES WITH SYNERGISTIC IVD PERFORMANCE

(54) Bezeichnung: KRAFTSTOFFADDITVGEMISCH FÜR OTTOKRAFTSTOFFE MIT SYNERGISTISCHER IVD-PERFORMANCE

(57) Abstract: The invention relates to novel fuels for Otto engines, containing a synergistically acting mixture of a detergent additive component (A) and a synthetic carrier oil component (B). Said detergent additive component (A) forms at least one bond with a basic nitrogen atom which is substituted with a hydrocarbyl radical having an average numerical molecular weight of about 500 to 1300, the detergent additive component (A) being contained in the fuel at a ratio of about 30 to 180 ppm by weight. The carrier oil component (B) consists of at least one compound of general formula R-O-(A-O)<SB>X</SB>-H (I), in which R represents a linear or branched C₆-C₁₈ alkyl group, A represents a C₃ or C₄ alkyl group, and X represents an integer value of 5 to 35, said carrier oil component (B) being contained in the fuel at a ratio of about 10 to 180 ppm by weight.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neuartige Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend eine synergistisch wirkende Mischung aus einer Detergensadditivkomponente (A) und einer synthetischen Trägerölkompone (B), wobei : i) die Detergensadditivkomponente (A) wenigstens eine Verbindung mit einem basischen Stickstoffatom umfasst, das mit einem Hydrocarbylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis 1300 substituiert ist, und wobei die Detergentsadditivkomponente (A) in dem Kraftstoff in einem Mengenanteil von etwa 30 bis 180 Gew.-ppm enthalten ist; und ii) die Trägerölkompone (B) aus wenigstens einer Verbindung der folgenden allgemeinen Formel I besteht R-O-(A-O)X-H (I) worin R für eine geradkettige oder verzweigte C₆-C₁₈-Alkylgruppe steht; A für eine C₃- oder C₄-Alkylengruppe steht; und X für einen ganzzahligen Wert von 5 bis 35 steht; wobei die Trägerölkompone (B) in dem Kraftstoff in einem Mengenanteil von etwa 10 bis 180 Gew.-ppm enthalten ist.

WO 03/074637 A1

Kraftstoffadditivgemische für Ottokraftstoffe mit synergistischer IVD-Performance

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft synergistisch wirkende Ottokraftstoffadditiv-Zusammensetzungen mit synergistischer Performance bei der Einlaßsystemreinhaltung und mit diesen additivierte Kraftstoffe 10 für Ottomotoren.

Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der 15 Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuse-Entlüftungsgase verursacht werden.

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im 20 Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

25 Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z.B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

30 Je nach Wirkungsweise aber auch dem bevorzugten Wirkort solcher Detergensadditive unterscheidet man heute zwei Generationen.

Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen, wohingegen die modernen Additive der zweiten Generation beides bewirken können (keep-clean- und clean-up-Effekt) und zwar insbesondere auch aufgrund ihrer hervorragenden Thermostabilität an Zonen höherer Temperatur, nämlich 40 an den Einlaßventilen. Derartige Detergentien, die einer Vielzahl chemischer Substanzklassen entstammen können, wie zum Beispiel Polyalkenamine, Polyetheramine, Polybuten-Mannichbasen oder

Polybutensuccinimide, gelangen im allgemeinen in Kombination mit Trägerölen und teilweise weiteren Additivkomponenten, wie z.B. Korrosionsinhibitoren und Demulgatoren, zur Anwendung. Die Trägeröle üben eine Lösungsmittel- bzw. Waschfunktion in Kombination mit den Detergentien aus. Trägeröle sind in der Regel hochsiedende, viskose, thermostabile Flüssigkeiten, welche die heiße Metallocberfläche überziehen und dadurch die Bildung bzw. Ablagerung von Verunreinigungen an der Metallocberfläche verhindern.

10 Derartige Formulierungen von Detergentien mit Trägerölen können prinzipiell folgendermaßen klassifiziert werden (je nach Art der (des) Trägeröle (Trägeröls)):

- a) mineralölbasierend (d.h. es werden nur mineralölbasierende 15 (mineralische) Trägeröle verwendet),
- b) vollsynthetisch (d.h. es werden nur synthetische Trägeröle verwendet) oder in untergeordnetem eingesetzten Maße
- 20 c) semisynthetisch (d.h. es werden Mischungen aus mineralölbasierenden und synthetischen Trägerölen verwendet).

25 Es ist aus dem Stand der Technik bekannt, daß die beschriebenen Additivformulierungen in Ottokraftstoffen zum Einsatz kommen. Dabei gilt allgemein, daß vollsynthetische Additivpakete etwas bessere reinhaltende Eigenschaften als mineralölbasierende besitzen.

30 Die EP-A-0 704 519 beschreibt Additivmischungen für Kraftstoffe, enthaltend mindestens ein Amin mit einem Kohlenwasserstoffrest mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 10 000, mindestens ein Kohlenwasserstoffpolymer mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 10 000 in hydrierter oder nicht-hydrierter 35 Form und als Trägerölkomponente ein Gemisch aus Polyethern auf Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid und Estern aus Mono- oder Polycarbonsäuren und Alkanolen oder Polyolen. In einem darin offenbarten Vergleichsbeispiel wird Ottokraftstoff mit Polyisobutlenamin (Molekulargewicht etwa 1000) und einem Isotridecanol, umgesetzt mit 22 mol Butylenoxid, in Mengen von jeweils 300 ppm additiviert. Auf ein mögliches synergistisches Zusammenwirken von 40 Trägeröl und Detergents-Additiv wird in diesem Dokument nicht verwiesen.

45 Die EP-A-0 548 617 beschreibt Ottokraftstoffe, welche mit einer Additivkombination aus 10 bis 5000 ppm eines stickstoffhaltigen Detergents-Additivs und 10 bis 5000 ppm eines Phenol-gestarteten Propoxylats additiviert sind. In einem einzelnen Vergleichsbei-

spiel wird eine Mischung aus Polyisobutylamin und einem nicht näher bezeichneten Alkohol-Butoxylat beschrieben. Ein Kraftstoff wird mit jeweils 200 ppm dieser beiden Komponenten additiviert. Auf ein möglicherweise synergistisches Zusammenwirken dieser bei den Komponenten in den angegeben Mengen findet sich kein Hinweis.

Die EP-A-0 374 461, entsprechend der US-A-5,004,478, beschreibt Ottokraftstoffe, additiviert mit einem Gemisch aus 50 bis 1000 ppm stickstoffhaltigem Detergens-Additiv und 50 bis 5000 ppm einer Trägeröl-Mischung aus a) einem Polyalkylenoxid auf Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einer Molmasse von mindestens 500, die mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di- oder Polyalkoholen, Aminen oder Amiden oder mit Alkylphenolen als Startermolekül hergestellt wurden und b) Ester aus Monocarbon- säuren oder Polycarbonsäuren und Alkanolen oder Polyolen, wobei diese Ester eine Mindestviskosität von 2 cm²/s bei 100 °C aufweisen. Auf ein synergistisches Zusammenwirken von Detergens-Additiv und Polyether-Komponente wird in dieser Druckschrift ebenfalls nicht verwiesen.

20

Die EP-A-0 706 553 beschreibt Kraftstoffadditivzusammensetzungen, umfassend ein Kohlenwasserstoff-substituiertes Amin mit einem Molekulargewicht von etwa 700 bis 2000, ein Polyolefinpolymer eines C₂-C₆-Monoolefins mit einem Molekulargewicht von etwa 350 bis 2000 und ein Poly(oxyalkylen)monool mit endständiger Kohlenwasserstoffgruppe und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, wobei die endständige Kohlenwasserstoffgruppe eine C₁-C₃₀-Hydrocarbylgruppe ist. Konkrete Beispiele für derartige Polyether-Komponenten sind Dodecylphenyl-gestartete Poly(oxy)butylene mit einem Molekulargewicht von etwa 1500, welche bevorzugt in Kombination mit einem Polyisobutlenamin mit einem Molekulargewicht von 1300 verwendet werden. Alkanol-gestartete Polyether-Verbindungen und deren kombinierte Verwendung mit Detergens-Additiven werden in dieser Druckschrift nicht beschrieben.

Die EP-A-0 887 400 beschreibt Ottokraftstoffgemische, additiviert mit 50 bis 70 ppm N-haltigem Detergenz mit einem Molekulargewicht im Bereich von 700 bis 3000 und 35 bis 75 ppm Hydrocarbyl-terminiertem Poly(oxyalkylen)-monool mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000. Bevorzugte Hydrocarbylendgruppen sind dabei C₇-C₃₀-Alkylphenylgruppen, wie insbesondere Dodecylphenyl.

Die bisher bekannten Additivpakete bedürfen jedoch einer weiteren 45 Optimierung.

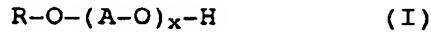
Es bestand daher die Aufgabe, Kraftstoffadditivpakete für Ottokraftstoffe bereitzustellen, welche sich durch sehr gute Reinhalteffekte im Einlaßsystem auszeichnen.

5 Es wurde nun erfindungsgemäß festgestellt, daß durch die Auswahl definierter Mischungen aus synthetischen Trägerölen und Detergentsadditiven Formulierungen für Ottokraftstoffe bereitgestellt werden können, die in besonders vorteilhafter Weise synergistisch zusammenwirken und eine besonders wirksame Einlasssystem-reinigende Wirkung zeigen.

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend eine synergistisch wirkende Mischung aus einer Detergentsadditivkomponente (A) und einer synthetischen Trägerölkomponente (B), wobei:

- i) die Detergentsadditivkomponente (A) wenigstens eine Verbindung mit einem basischen Stickstoffatom umfasst, das mit einem Hydrocarbylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis 1300 substituiert ist, und wobei die Detersadditivkomponente (A) in dem Kraftstoff in einem Mengenanteil von etwa 30 bis 180 Gew.-ppm enthalten ist; und
- 25 ii) die Trägerölkomponente (B) aus wenigstens einer Verbindung der folgenden allgemeinen Formel I besteht

30



worin

35

R für eine geradkettige oder verzweigte C₆-C₁₈-Alkylgruppe steht;

40

A für eine C₃- oder C₄-Alkylengruppe steht; und

x für einen ganzzahligen Wert von 5 bis 35 steht;

wobei die Trägerölkomponente (B) in dem Kraftstoff in einem Mengenanteil von etwa 10 bis 180 Gew.-ppm enthalten ist.

45

5

Vorzugsweise werden Kraftstoffe bereitgestellt, enthaltend Komponente (A) in einem Anteil von 50 bis 150 Gew.-ppm, insbesondere in einem Anteil von 70 bis 130 Gew.-ppm; sowie Kraftstoffe enthaltend Komponente (B) in einem Anteil von 20 bis 150 Gew.-ppm,
5 insbesondere in einem Anteil von 60 bis 130 Gew.-ppm.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Variante enthalten die erfundungsgemäßen Kraftstoffe als Komponente (A) ein Polyisobutenamin. Vorzugsweise ist Komponente (B) eine Verbindung der Formel I, wo
10 rin R für eine geradkettige oder verzweigte C₈-C₁₅-Alkylgruppe steht; worin A für Butylen steht; und/oder worin x für einen ganzzahligen Wert von 16 bis 25, insbesondere für einen ganzzahligen Wert von 20 bis 24 steht. Besonders bevorzugt verwendet man als Komponente (B) ein iso-Tridecanol-Butoxylat.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung einer synergistischen Additivkombination gemäß obiger Definition als Ottokraftstoffzusatz zur Reinigung des Motor-Einlasssystems.

20 Es folgt nun eine detaillierte Beschreibung der Erfindung.

1. Detergensadditivkomponente (A)

Erfundungsgemäß bevorzugte Kraftstoffadditivzusammensetzungen umfassen als Detergensadditivkomponente (Komponente A) eine Detergensadditiv ausgewählt unter Polyalkenmono- und -polyaminen und Mischungen davon. Beispiele für brauchbare Polyalkenamine sind Poly-C₂-C₆-alkenamine und funktionelle Derivate davon, die jeweils einen Hydrocarbylrest mit einem bevorzugten Mn von etwa 500 bis 25 1500, vorzugsweise etwa 600 bis 1200, insbesondere etwa 700 bis 30 1100 g enthalten. Geeignete Amine umfassen neben Ammoniak Mono- und Di-C₁-C₆-alkylamine, wie Mono- und Dimethylamin, Mono- und Diethylamin, Mono- und Di-n-propylamin, Mono- und Di-n-butylamin, Mono- und Di-sek-butylamin, Mono- und Di-n-pentylamin, Mono- und 35 Di-2-pentylamin, Mono- und Di-n-hexylamin etc. Als Amine kommen weiterhin Diamine, wie Ethylendiamin, Propylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, Butylendiamine sowie die Mono-, Di- und Trialkylderivate dieser Amine in Frage. Ebenso können als Polyamine Polyalkylenpolyamine mit bis zu 6 N-Atomen verwendet werden, deren 40 Alkylenreste 2 bis 6 C-Atome aufweisen, wie Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin. Ebenfalls geeignet sind Mono- oder Dialkylamine, in denen die Alkylreste gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sind und die gegebenenfalls auch Hydroxygruppen aufweisen können. Hierzu zählen z.B. Ethanolamin, 3-Aminopropanol, 45 2-(2-Aminoethoxy)ethanol und N-(2-Aminoethyl)ethanolamin.

Erfindungsgemäß besonders brauchbare Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine oder funktionelle Derivate davon sind insbesondere Poly-C₂-C₆-alkenamine, wie Poly-C₃-C₄-alkenamine, oder funktionelle Derivate davon, wie z.B. Verbindungen mit einem Hydrocarbylrest, hergestellt durch Polymerisation von Ethylen, Propen, 1- oder 2-Buten, i-Buten, oder Mischungen davon.

Beispiele für funktionelle Derivate obiger Additive sind Verbindungen, welche, beispielsweise im Aminteil, einen oder mehrere 10 polare Substituenten, insbesondere Hydroxylgruppen, tragen.

Bevorzugte erfundungsgemäß einsetzbare Additive sind Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen) 15 oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobutene.

Besonders geeignete Polyisobutene sind sogenannte "hochreaktive" Polyisobutene, die sich durch einen hohen Gehalt an terminal angeordneten ethylenischen Doppelbindungen auszeichnen. Geeignete hochreaktive Polyisobutene sind beispielsweise Polyisobutene, die einen Anteil an Vinyliden-Doppelbindungen von größer 70 Mol-%, insbesondere größer 80 Mol-% und insbesondere größer 85 Mol-% aufweisen. Bevorzugt sind insbesondere Polyisobutene, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Polymergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen solche hochreaktiven Polyisobutene ein 30 zahlenmittleres Molekulargewicht M_N in dem oben genannten Bereich auf. Darüber hinaus können die hochreaktiven Polyisobutene eine Polydispersität von kleiner 1,9, wie z.B. kleiner 1,5, aufweisen. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_W geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht M_N .

Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welches aus Polyisobutene, das bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung 40 mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen, wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin, hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A-0 244 616 oder EP-A-0 578 323 bekannt.

45 Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobutene mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der beta- und gamma-Position) aus, bietet sich der Herstellweg

durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die 5 gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten hochreaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A-94/24231 beschrieben.

10 Weitere bevorzugte Monoaminogruppen enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in der DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

15 Besonders brauchbare Detergensadditive des Polyalkenamin-Typs werden von der BASF AG, Ludwigshafen unter der Handelsbezeichnung Kerocom PIBA vertrieben. Diese enthalten Polyisobutamine gelöst in aliphatischen C₁₀-C₁₄-Kohlenwasserstoffen und sind als solche 20 in den erfindungsgemäßen Additivpaketen einsetzbar.

Die erfindungsgemäß verwendeten Kraftstoffadditivgemische können gegebenenfalls weitere, von (A) verschiedene Ottokraftstoffadditive mit Detergenswirkung oder mit Ventilsitzverschleiß-hemmender 25 Wirkung (im folgenden bezeichnet als Detergensadditive) enthalten. Diese Detergensadditive besitzt mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_N) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus:

- 30 (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- 35 (b) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen;
- (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- 40 (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- 45 (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(f) Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;

5

(g) Carbonsäureestergruppen;

10 (h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imido- gruppen; und

15 (i) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen;

15

Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergensadditiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlgemitteltes Molekulargewicht (M_N) von 85 bis 20,000, insbesondere von 113 bis 10,000, vor allem von 300 bis 20 5000. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen (a), (c), (h) und (i), kommen der Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutetylrest mit jeweils M_N = 300 bis 5000, insbesondere 500 bis 2500, vor allem 700 bis 2300, in Betracht.

25

Als Beispiele für obige Gruppen von Detergensadditiven seien die folgenden genannt:

Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vor-
30 zugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit M_N = 300 bis 5000. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem
35 Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden
40 können, sind insbesondere aus der EP-A-244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der beta- und gamma-Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der
45 Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die gleichen

Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten hochreaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A-94/24231 beschrieben.

5

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie ins-
10 besondere in WO-A-97/03946 beschrieben sind.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobuteneponoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nach-
folgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhält-
15 lichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A-196 20 262 be-
schrieben sind.

Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen, (b) ent-
haltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Poly-
20 isobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder
10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und
Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A-96/03367 und
WO-A-96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen
in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutanen (z.B. α,β -
25 Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen
(z.B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobutan) dar.

Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen
(c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von
30 Polyisobuteneponoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend
endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $M_N = 300$
bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbeson-
dere in EP-A-476 485 beschrieben sind.

35 Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-
salze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymeren von
 C_2-C_{40} -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse
von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu
den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleiben-
40 der Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt
sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A-307 815 be-
kannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung
von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A-87/01126 be-
schrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffde-
45 tergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen einge-
setzt werden.

10

- Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-salze (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A-639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.
- 10 Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂-C₆₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.
- 25 Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langketigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100°C, wie sie insbesondere in DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw.- polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.
- Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (h) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit M_N = 300 bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylen-diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethyl-

11

pentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A-4 849 572 beschrieben.

Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden 5 und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobuten-substituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die polyisobutenyl-10 substituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A-831 141 beschrieben.

15 Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

2. Trägerölkompone (B)

20

Die erfindungsgemäße Trägerölkompone (B) besteht aus wenigstens einer Verbindung der folgenden allgemeinen Formel I



25

worin

R für eine geradkettige oder verzweigte C₆-C₁₈-, insbesondere eine C₈-C₁₅-Alkylgruppe steht;

30

A für eine C₃- oder C₄-Alkylengruppe steht; und

x für einen ganzzahligen Wert von 5 bis 35, wie z. B. 16 bis 25 oder 20 bis 24 steht.

35

Beispiele für geeignete Reste R sind n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl und n-Hexadecyl und n-Octadecyl sowie die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon, wie z. B. iso-Tridecyl, und Gemische solcher Isomere.

Beispiele für geeignete Reste A sind Propylen sowie 1- oder 2-Butylen und iso-Butylen.

45 Beispiele für geeignete Polyether (B) sind vorzugsweise Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C₆-C₁₈-Alkanolen mit 5 bis 35 mol C₃-C₄-Alkylenoxid

12

pro Hydroxylgruppe erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A-0 310 875, EP-A-0 356 725, EP-A-0 700 985 und US-A-4,877,416 beschrieben. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate sowie entsprechende Iso-
5 merengemische davon

3. Weitere Zusätze

Weitere übliche Additive für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe
10 sind Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz; Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenyldiamin, Dicyclohexylamin oder De-
15 rivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure; Demulgatoren; Antistatikmittel; Metallocene wie Ferrocen; Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl; Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester,
20 Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl; sowie Farbstoffe (Marker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

Die Komponenten bzw. Additive können dem Ottokraftstoff einzeln
25 oder als vorher zubereitetes Konzentrat (Additivpaket) zusammen mit dem erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyalkenen zugegeben werden.

Die genannten von (A) verschiedenen Detergensadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) werden dem Ottokraftstoff üblicherweise in einer Menge von 10 bis 5000 Gew.-ppm, insbesondere 50 bis 1000 Gew.-ppm, zugegeben. Die sonstigen erwähnten Komponenten und Additive werden, wenn gewünscht, in hierfür üblichen Mengen zugesetzt.
35

4. Ottokraftstoffe

Die erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen sind in allen herkömmlichen Ottokraftstoffen, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl. 1990, Band A16, S. 719 ff. beschrieben sind, verwendbar.

Zum Beispiel ist die Verwendung in einem Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 42 Vol.-% und einem Schwefelgehalt von 45 maximal 150 Gew.-ppm möglich.

13

Der Aromatengehalt des Ottokraftstoffes beträgt beispielsweise 30 bis 42 Vol.-%, insbesondere 32 bis 40 Vol.-%.

Der Schwefelgehalt des Ottokraftstoffes beträgt beispielsweise 5 bis 150 Gew.-ppm, insbesondere bei 10 bis 100 Gew.-ppm.

Der Ottokraftstoff weist beispielsweise einen Olefingehalt von 6 bis 21 Vol.-%, insbesondere bei 7 bis 18 Vol.-% auf.

10 Der Ottokraftstoff kann beispielsweise einen Benzolgehalt von 0,5 bis 1,0 Vol.-%, insbesondere bei 0,6 bis 0,9 Vol.-% aufweisen.

Der Ottokraftstoff weist beispielsweise einen Sauerstoffgehalt von 1,0 bis 2,7 Gew.-%, insbesondere von 1,2 bis 2,0 Gew.-%, auf.

15 Insbesondere können solche Ottokraftstoffe beispielhaft genannt werden, welche gleichzeitig einen Aromatengehalt von maximal 38 Vol.-%, einen Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%, einen Schwefelgehalt von maximal 50 Gew.-ppm, eine Benzolgehalt von maximal 1,0 20 Vol.-% und eine Sauerstoffgehalt von 1,0 bis 2,7 Gew.-% aufweisen.

Der Gehalt an Alkoholen und Ethern im Ottokraftstoff ist normalerweise relativ niedrig. Typische maximale Gehalte sind für Me-
25 thanol 3 Vol.-%, für Ethanol 5 Vol.-%, für Isopropanol 10 Vol.-%, für tert.-Butanol 7 Vol.-%, für Isobutanol 10 Vol.-% und für Ether mit 5 oder mehr C-Atomen im Molekül 15 Vol.-%.

Der Sommer-Dampfdruck des Ottokraftstoffes beträgt üblicherweise 30 maximal 70 kPa, insbesondere 60 kPa (jeweils bei 37°C).

Die ROZ des Ottokraftstoffes beträgt in der Regel 90 bis 100. Ein üblicher Bereich für die entsprechende MOZ liegt bei 80 bis 90.

35 Die genannten Spezifikationen werden nach üblichen Methoden bestimmt (DIN EN 228).

Die Erfindung wird nun anhand des folgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert.

40

Beispiel

Man stellt eine Mischung aus gleichen Teilen des Detergensadditivs (PIBA = Polyisobutenmonoamin ($M_w = 1000$)) und iso-Tridecanol, verethert mit 22 Mol Butylenoxid, her und additiviert damit einen handelsüblichen Grundkraftstoff nach DIN EN 228 in unter-

14

schiedlichen Mengen. Zum Vergleich additiviert man denselben Kraftstoff nur mit PIBA.

Mit diesen Kraftstoffen sowie mit unadditiviertem Kraftstoff 5 führt man zur Bestimmung der Einlasssystemablagerungen einen Mercedes Benz M 102 E-Motortest durch (CEC F-05-A-93). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Additivmischungen trotz geringerem Detergensadditivgehalt eine deutlich bessere Einlasssystem-reinigende Wirkung aufweisen. 10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Test Nr.	Additiv	Dosierung ³⁾ mg/kg	Ventilablagerung (mg(Ventil))				Mittelwert
			1	2	3	4	
1	---	0	293	593	296	338	380
2	PIBA ¹⁾	200	42	11	108	99	65
3	PIBA ¹⁾ /Poly- ether ²⁾	100/100	5	25	100	52	46
4	PIBA ¹⁾ /Poly- ether ²⁾	134/134	10	8	48	7	18

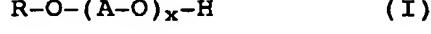
1) PIBA = Polyisobutlenamin ($M_w = 1000$)

2) Polyether = iso-Tridecanol, vererhert mit 22 1-Butylenoxid-Einheiten

3) Dosierung jeweils bezogen auf Reinsubstanz

Patentansprüche

1. Kraftstoff für Ottomotoren, enthaltend eine synergistisch wirkende Mischung aus einer Detergensadditivkomponente (A) und einer synthetischen Trägerölkomponente (B), wobei:
 - i) die Detergensadditivkomponente (A) wenigstens eine Verbindung mit einem basischen Stickstoffatom umfasst, das mit einem Hydrocarbylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis 1300 substituiert ist; wobei die Detergensadditivkomponente (A) in dem Kraftstoff in einem Mengenanteil von etwa 30 bis 180 Gew.-ppm enthalten ist; und
 - ii) die Trägerölkomponente (B) aus wenigstens einer Verbindung der folgenden allgemeinen Formel I besteht



20

worin

R für eine geradkettige oder verzweigte C₆-C₁₈-Alkylgruppe steht;

25

A für eine C₃- oder C₄-Alkylengruppe steht; und

x für einen ganzzahligen Wert von 5 bis 35 steht;

30

wobei die Trägerölkomponente (B) in dem Kraftstoff in einem Mengenanteil von etwa 10 bis 180 Gew.-ppm enthalten ist.

35

2. Kraftstoff nach Anspruch 1, enthaltend Komponente (A) in einem Anteil von 50 bis 150 Gew.-ppm.
3. Kraftstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend Komponente (A) in einem Anteil von 70 bis 130 Gew.-ppm.
4. Kraftstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend Komponente (B) in einem Anteil von 20 bis 150 Gew.-ppm.
5. Kraftstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend Komponente (B) in einem Anteil von 60 bis 130 Gew.-ppm.

45

NAE 863/2001/AB 05.03.2002 58/cb

17

6. Kraftstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente (A) ein Polyisobutenamin ist.
7. Kraftstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei 5 Komponente (B) eine Verbindung der Formel I ist, worin R für eine geradkettige oder verzweigte C₈-C₁₅-Alkylgruppe steht.
8. Kraftstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei 10 Komponente (B) eine Verbindung der Formel I ist, worin A für Butylen steht.
9. Kraftstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei 15 Komponente (B) eine Verbindung der Formel I ist, worin x für einen ganzzahligen Wert von 16 bis 25 steht.
10. Kraftstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei 10 Komponente (B) eine Verbindung der Formel I ist, worin x für einen ganzzahligen Wert von 20 bis 24 steht.
- 20 11. Kraftstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente (B) ein Tridecanol-Butoxylat ist.
12. Synergistisches Kraftstoffadditivgemisch gemäß der Definition in einem der vorhergehenden Ansprüche.
- 25 13. Verwendung einer synergistischen Additivkombination nach Anspruch 12 als Ottokraftstoffzusatz zur Reinigung des Motor-Einlasssystems.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10L1/14 C10L10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 374 461 A (BASF AG) 27 June 1990 (1990-06-27) cited in the application the whole document ---	1-13
X	US 5 006 130 A (AIELLO ROBERT P ET AL) 9 April 1991 (1991-04-09) column 8, line 61 -column 9, line 9; claims 1-6,8-15,17-25,27-34,36-38 ---	1-5,7,9, 10,12
X	EP 0 878 532 A (LUBRIZOL CORP) 18 November 1998 (1998-11-18) page 5, line 27 - line 29; claims 1,4,5,10-12,14,16,17; example 6 page 9, line 29 - line 42 ---	1-13 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

25 June 2003

02/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02253

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 85874 A (BASF AG ;POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 15 November 2001 (2001-11-15) page 7, line 17 - line 32; claims 1,10-13 page 10, line 35 - line 38 page 11 -page 13 ---	1,6-8, 11-13
X	WO 00 02978 A (GUENTHER WOLFGANG ;OPPENLAENDER KNUT (DE); TROETSCH SCHALLER IRENE) 20 January 2000 (2000-01-20) claims 1-14; examples 1-3 ---	1,6,7,9, 12,13
X	WO 93 20170 A (ASS OCTEL ;RUSSELL TREVOR JOHN (GB); PAPACHRISTOS MILTIADES JAMES) 14 October 1993 (1993-10-14) the whole document -----	1,7,9, 12,13